

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234916

(P2002-234916A)

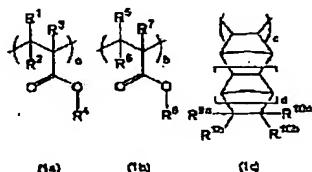
(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 220/10		C 0 8 F 220/10	2 H 0 2 5
232/00		232/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	
45/00		45/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-33262 (P2001-33262)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年2月9日 (2001.2.9)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 式 (1 a) 及び (1 c)、又は (1 a)、(1 b)、及び (1 c) の繰り返し単位を含有する高分子化合物。



(R¹、R²、R⁵～R⁷はH、F、又はアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、R³はF、又はフッ素化されたアルキル基、R⁴及びR⁸は酸不安定基、密着性基、H、又はアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、R^{9a}、R^{9b}、R^{10a}及びR^{10b}はH、OH基、アルキル基又はフッ素化されたアルキル基、(CH₂)_eCO₂R¹¹、又は(CH₂)_eC(R¹²)₂(OR¹¹)、R¹¹は酸不安定基、密着性基、H、又はアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、R¹²はフッ素化されたアルキル基、0 < a < 1、0 ≤ b < 1、

0 < c < 1、0 < a + b + c ≤ 1、dは0又は1、0 ≤ e ≤ 6)

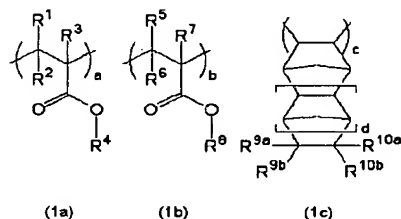
【効果】 高エネルギー線に感応し、特に170nm以下の波長における感度が優れ、透明性が向上し、優れたプラズマエッチング耐性を有する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1a) 及び (1c)、又は (1a)、(1b) 及び (1c) の繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10a} 及び R^{10b} は水素原子、水酸基、炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、 $(CH_2)_xCO_2R^{11}$ 、又は $(CH_2)_xC(R^{12})_2(OR^{11})$ である。 R^{11} は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{12} は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。 d は 0 又は 1 である。 $0 \leq e \leq 6$ である。)

【請求項 2】 式 (1a) の繰り返し単位において、 R^3 が炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】 R^3 がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項 5】 (A) 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】 更に塩基性化合物を含有する請求項 5 記載のレジスト材料。

【請求項 7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項 5 又は 6 記載のレジスト材料。

【請求項 8】 (1) 請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 100～

180 nm 帯又は 1～30 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】 前記高エネルギー線が F_2 レーザー、 ArF レーザー、又は軟 X 線であることを特徴とする請求項 8 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高 NA 化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平 2-27660 号、特開昭 63-27829 号公報等に記載)。また、i 線 (365 nm) から KrF (248 nm) への短波長化は大きな変革をもたらし、KrF エキシマレーザー用レジスト材料は 0.30 ミクロンプロセスに始まり、0.25 ミクロンルールを経て、現在 0.18 ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15 ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】 ArF (193 nm) では、デザインルールの微細化を 0.13 μm 以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が 193 nm 付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平 9-73173 号、特開平 10-10739 号、特開平 9-23059 5 号公報、WO 97/33198)。

【0004】 F_2 (157 nm) に関しては 0.10 μm 以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、 ArF 用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF 用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160 nm 付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(121nm)等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

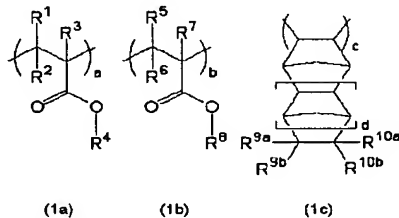
【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、α位にフッ素を含むアクリル酸エステル系モノマーとノルボルネン誘導体の共重合体をベースポリマーとして用いることにより、透明性が飛躍的に向上する上にドライエッチング耐性も確保できる化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化2】



(式中、R¹、R²、R⁵～R⁷は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R³はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。R⁴及びR⁸は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R^{9a}、R^{9b}、R^{10a}及びR^{10b}は水素原子、水酸基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、(CH₂)_eCO₂R¹¹、又は(CH₂)_eC(R¹²)₂(OR¹¹)である。R¹¹は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R¹²は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。0<a<1、0≤b<1、0<c<1であり、0<a+b+c≤1である。dは0又は1である。0≤e≤6である。)

請求項2：式(1a)の繰り返し単位において、R³が

炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

請求項3：R³がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

請求項4：請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：

(A) 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

請求項8：

(1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【0008】即ち、本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF₂レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうえにネガ化の問題も解決できることがわかった。

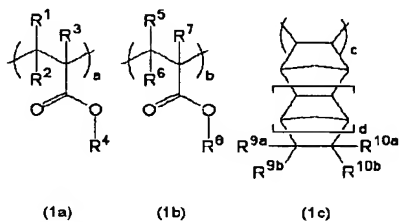
【0009】しかし、ノルボルネン誘導体とアクリル酸エステルの共重合体を得ることはこれまでできないものとされていたが、本発明者は上記一般式(1a)のようなアクリル酸エステルのα位にフッ素を含むモノマーはノルボルネン誘導体と共重合可能であり、特に、上記一般式(1a)と(1c)、(1a)と(1b)と(1c)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のように、α位にフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル系モノマーとノルボルネン誘導体の共重合体が157nm付近での高透明性を確保できるうえに、優れたド

ライエッチング耐性を有することを見出したものである。

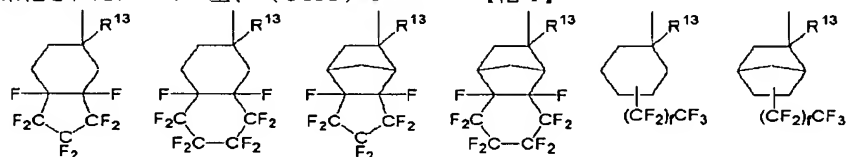
【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の高分子化合物は、下記一般式(1a)及び(1c)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位を有するものである。

【0011】

【化3】



【0012】式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{9a} 、 R^{9b} 、 R^{10a} 及び R^{10b} は水素原子、水酸基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、 $(CH_2)_e$ *

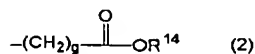


(式中、 R^{13} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 $0 \leq f \leq 10$ である。)

【0015】次に、 R^4 、 R^8 、 R^{11} で表される酸不安定基及び密着性基について説明する。まず、酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)～(4)で示される基等であることが好ましい。

【0016】

【化5】

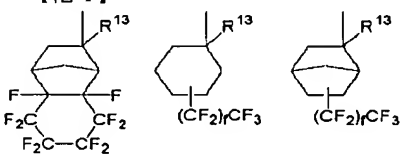


* CO_2R^{11} 、又は $(CH_2)_eC(R^{12})_2(OR^{11})$ である。 R^{11} は酸不安定基、密着性基、水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{12} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。 d は0又は1である。 $0 \leq e \leq 6$ である。

【0013】この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基等が挙げられる他、下記式で表されるような基も用いられる。

【0014】

【化4】



(式中、 R^{14} 、 R^{17} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。 $R^{18} \sim R^{20}$ は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の一価炭化水素基であり、一部の水素がフッ素で置換されていてもよい。 $R^{14} \sim R^{20}$ は、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。 R^{15} と R^{16} 、 R^{15} と R^{17} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{18} と R^{19} 、 R^{18} と R^{20} 、 R^{19} と R^{20} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 $0 \leq g \leq 10$ である。)

【0017】より好ましくは以下の通りである。式

(2)において、 R^{14} は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基を示し、式(2)の具体例としては、 $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $tert$ -アミロキシカルボニル基、 $tert$ -アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、

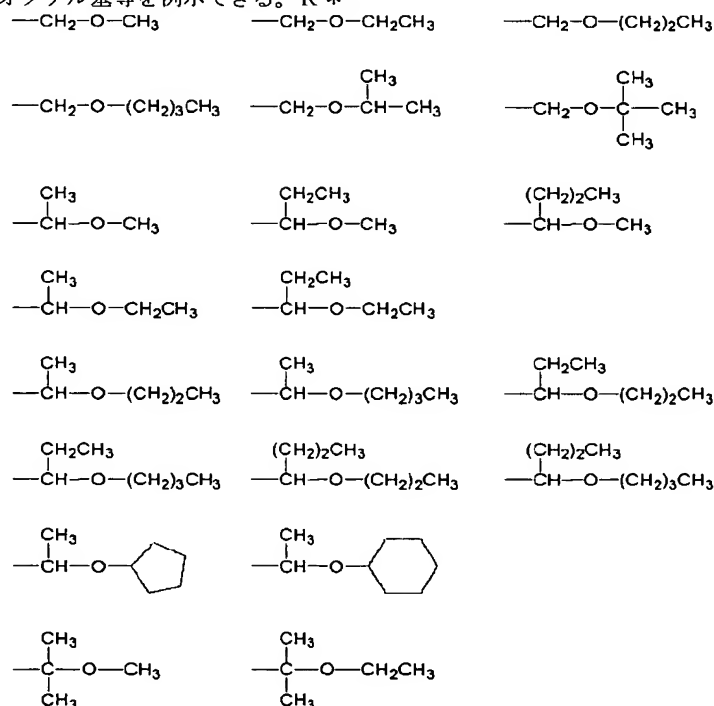
1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0018】式(3)において、 R^{15} 、 R^{16} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^*

* 17 は炭素数1~20、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基に置換されたものを挙げることができる。式(3)で示される置換基の具体例としては、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的に下記の基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0019】

【化6】

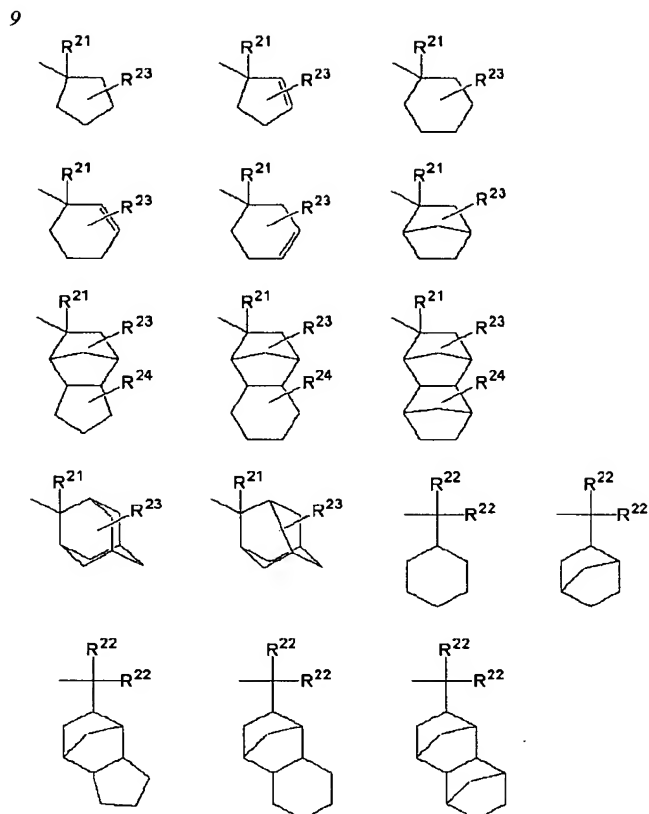


【0020】式(4)に示される三級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、*tert*-アミル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル

オロ-2-メチル-イソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることもできる他、下記に示す基を具体的に挙げることもできる。

【0021】

【化7】



(式中、 R^{19} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{20} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{21} 及び R^{22} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{23}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{23}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{23})_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{23}-$ などの形態で含有又は介在することができる。 R^{23} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

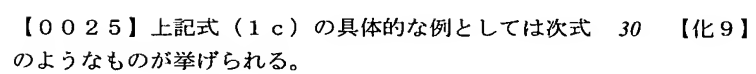
【0022】 R^{19} の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{20} の具体例としては、エチル基、プロピル基、

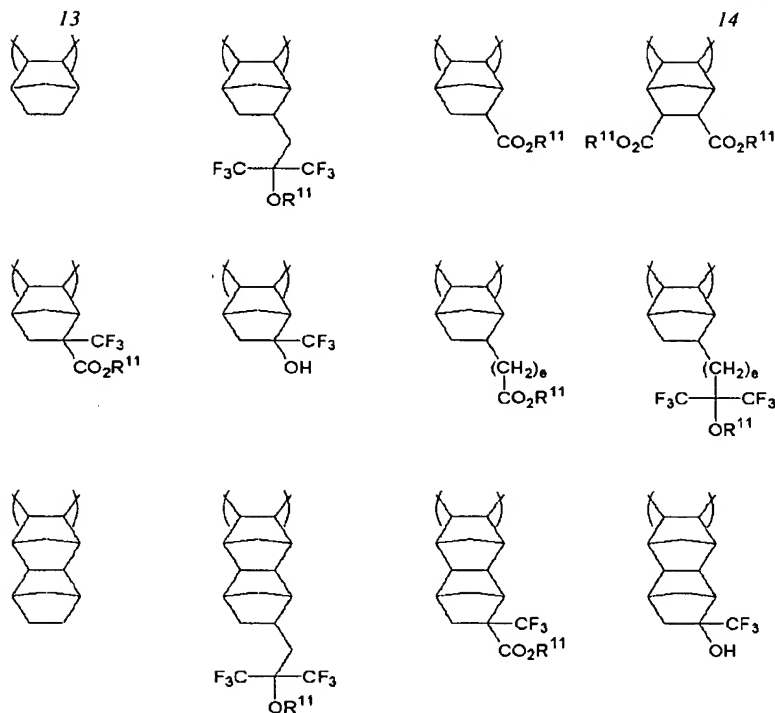
イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{21} 、 R^{22} としては、水素原子の他には直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等を例示できる。

【0023】次に、 R^4 、 R^8 、 R^{11} で表される密着性基について説明する。本発明で用いられる密着性基としては種々選定されるが、特に下記式で示される基等であることが好ましい。

【0024】

【化8】





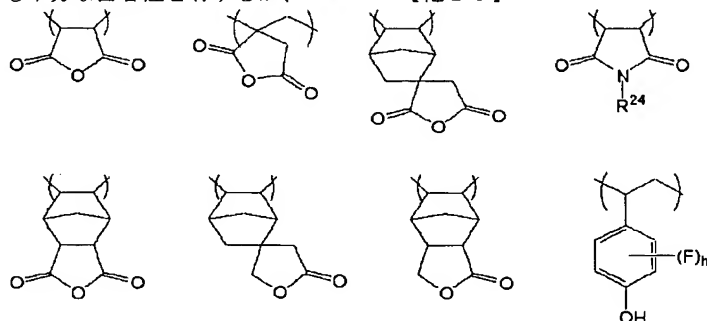
(式中、 R^{11} 及び e は上記記載のものと同様である。)

【0026】なお、本発明の高分子化合物は、密着性基 R^4 、 R^8 、 R^{11} だけでも十分な密着性を有するが、*

*更に密着性を向上させる点から下式に示すモノマーを共重合させることができる。

【0027】

【化10】



(式中、 R^{24} は炭素数 1~10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 $0 \leq h \leq 4$ である。)

【0028】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式 (1a)、(1b)、(1c) で表される単位を形成するモノマー及び必要により上記密着性向上モノマーを溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0029】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化化合物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化化合物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレッドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して

0.001～5重量%、特に0.01～2重量%が採用される。

【0030】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種以上を混合しても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0031】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20～200℃が好ましく、特に50～140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0032】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0033】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000～1,000,000、特に2,000～100,000とすることが望ましい。

【0034】式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ であるが、 $0.3 \leq a / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq a / (a + b + c) \leq 0.6$ 、 $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.4$ 、好ましくは $0 \leq b / (a + b + c) \leq 0.2$ 、 $0.3 \leq c / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.35 \leq c / (a + b + c) \leq 0.6$ であることが望ましい。

【0035】この場合、単位(1a)において、 R^4 が酸不安定基である単位をa1、 R^4 が密着性基である単位をa2、 R^4 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安定基及び密着性基以外の基である単位をa3とした場合(但し $a1 + a2 + a3 = a$)、 $0 \leq a1 / a < 1$ 、 $0 \leq a2 / a \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a2 / a \leq 0.3$ 、 $0 \leq a3 / a \leq 1$ 、好ましくは $0.4 \leq a3 / a \leq 1$ であることが望ましい。

【0036】また、単位(1b)において、 R^8 が酸不安定基である単位をb1、 R^8 が密着性基である単位をb2、 R^8 がフッ素化されたアルキル基等の酸不安定基及び密着性基以外の基である単位をb3とした場合(但し $b1 + b2 + b3 = b$)、 $0.2 \leq b1 / b < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b1 / b < 1$ 、 $0.2 \leq b2 / b < 1$ 、好ましくは $0.5 \leq b2 / b < 1$ 、 $0 \leq b3 / b < 1$ であることが望ましい。

【0037】更に、単位(1c)において、酸不安定基を含む単位をc1、密着性基を含む単位をc2、それ以外の基を含む単位をc3とした場合(但し $c1 + c2 + c3 = c$)、 $0 \leq c1 / c \leq 1$ 、好ましくは $0.3 \leq c1 / c \leq 1$ 、 $0 \leq c2 / c \leq 1$ 、好ましくは $0.3 \leq c2 / c \leq 1$ 、 $0 \leq c3 / c \leq 1$ であることが望ましい。

【0038】なお、 $a + b + c$ は、0.6～1、好ましくは0.7～1であることが望ましく、この場合、 $a + b + c < 1$ であるとき、単位(1a)、(1b)、(1c)以外の単位としては、上記密着性向上モノマーに由来する単位などを挙げることができ、例えばこの単位を(Q)_nとすると、 $(a + b + c) / (a + b + c + h)$ は0.6～1、好ましくは0.7～1、 $h / (a + b + c + h)$ は0.4～0、好ましくは0.3～0で、 $a + b + c + h = 1$ とすることができ。

【0039】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0040】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することが好ましい。この場合、これらレジスト材料に、更に(D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合してもよい。

【0041】本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0042】また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2,5-ジメチル-3,6-ジオキサニオニックス)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-1,2-ジオール、1H,1H,9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H,1H-パーフルオロオクタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフル

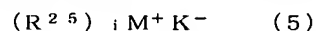
オロ-5,8,11,14-テトラメチル-3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロウンデカン-1,2-ジオール、トリフルオロブタノール、1,1,1-トリフルオロ-5-メチル-2,4-ヘキサジオン、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、1,1,1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1,2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1,1,1-トリフルオロ-5,5-ジメチル-2,4-ヘキサジオン等が挙げられる。

【0043】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0044】上記溶媒の配合量が、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し200~10,000部、特に300~5,000部とすることが好ましい。

【0045】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジアゾメタン誘導体、式(7)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0046】酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式(5)で示される。



(式中、 R^{25} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム又はスルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 i は2又は3である。)

【0047】 R^{25} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オ

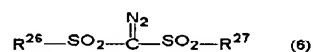
キソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^+ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0048】オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム

ム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0049】次に、ジアゾメタン誘導体は下記式(6)で示される。

【化11】



(式中、 R^{26} 、 R^{27} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

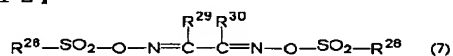
【0050】 R^{26} 、 R^{27} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0051】ジアゾメタン誘導体の具体例としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)

ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0052】また、グリオキシム誘導体は下記式(7)で示される。

【化12】



(式中、 $R^{28} \sim R^{30}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。

R^{29} 、 R^{30} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{29} 、 R^{30} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を示す。)

【0053】 $R^{28} \sim R^{30}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{26} 、 R^{27} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{29} 、 R^{30} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0054】グリオキシム誘導体の具体例としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-

(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0055】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリブチルトリフルスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0056】以上記載した酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス

(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブチルスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0057】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2～1.5部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、1.5部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0058】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0059】このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0060】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0061】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミ

ン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0062】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0063】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0064】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0065】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキ

シビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリジン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等のビリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フトラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0066】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体等が例示される。

【0067】スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0068】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノール、3-ピペリジノール、2-プロパンジオール、3-ピロリジノール、2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)

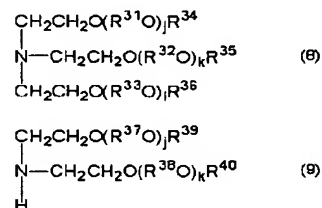
イソニコチンアミド等が例示される。

【0069】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0070】イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0071】更には、下記一般式(8)及び(9)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【化13】



(式中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 、 R^{37} 、 R^{38} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ 、 R^{39} 、 R^{40} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{34} と R^{35} と R^{36} 、 R^{39} と R^{40} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、k、lはそれぞれ0~20の整数である。但し、j、k、l=0のとき、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 、 R^{37} 、 R^{38} は水素原子を含まない。)

【0072】ここで、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 、 R^{37} 、 R^{38} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0073】また、 $\text{R}^{34} \sim \text{R}^{36}$ 、 R^{39} 、 R^{40} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0074】 R^{34} と R^{35} 、 R^{34} と R^{36} 、 R^{35} と R^{36} 、 R^{34} と R^{35} と R^{36} 、 R^{39} と R^{40} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0075】j、k、lはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

【0076】上記式(8)、(9)の化合物の具体例としては、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル}アミン、4、7、13、16、21、24-ヘキサオキサ-1、10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4、7、13、18-テトラオキサ-1、10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1、4、10、13-テトラオキサ-7、16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0077】上記の塩基性化合物の中では特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル}アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0078】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は前ベース樹脂100部に対して0.01～2部、特に0.01～1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0079】(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3、000以下の化合物、特に分子量2、500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでよい。

【0080】分子量2、500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4、4'-[1-メチルエチリデン]ビスフェノール、[1、1'-ビフェニル-4、4'-ジオール]-2、2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4、4'-ビス(4'-ヒドロキシ

シフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1、1、1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1、1、2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3、3'-ジフルオロ[(1、1'-ビフェニル)-4、4'-ジオール]、3、3'、5、5'-テトラフルオロ[(1、1'-ビフェニル-4、4'-ジオール)、4、4'-[2、2、2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4、4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2、2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4、4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4、4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4、4'-メチレンビス[2、6-ジフルオロフェノール]、4、4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2、6-ジフルオロフェノール]、2、6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2、6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2、4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)～(4)と同様のものが挙げられる。

【0081】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3、3'、5、5'-テトラフルオロ[(1、1'-ビフェニル)-4、4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4、4'-[2、2、2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4、4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2、2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2、2-ビス(4'-(2'-'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2、2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(4'-(1'-'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2、2-ビス(4'-(1'-'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4、4-ビス(4'-

(2','-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(2','-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1','-エトキシエトキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス(4'-(1','-エトキシプロピルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2','-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2','-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸tert-ブチル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸tert-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1,1'-ビスシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0082】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0083】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0084】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0085】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、121nmのAr₂等のエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0086】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れているうえに、α位にフッ素化アルキル基を含むアクリル酸エステル系モノマーとノルボルネン誘導体の共重合体をベース樹脂に用いることによ

り、レジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0087】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

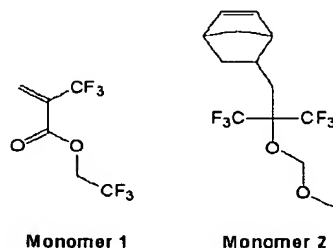
【0088】【合成例1】 下記モノマー1と下記モノマー2との共重合(1:1)

500mLのフラスコ中で22.2gの下記モノマー1と下記モノマー2の31.8gをトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を0.38g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0089】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた38.0gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が14,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M_w/M_n)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とモノマー2の含有比が52:48の比で含むものであることがわかった。

【0090】

【化14】



【0091】【合成例2】 モノマー1と下記モノマー3とモノマー2の共重合(3:2:5)

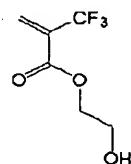
500mLのフラスコ中で13.3gのモノマー1と7.4gの下記モノマー3及び31.8gのモノマー2をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.35g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0092】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶か

し、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた36.5gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M_w/M_n)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とモノマー2の含有比が31:20:49の比で含むものであることがわかった。

【0093】

【化15】



Monomer 3

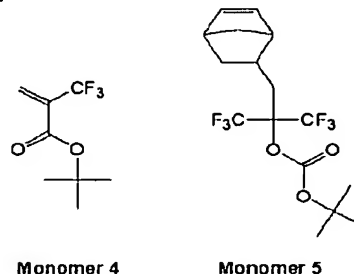
【0094】【合成例3】 下記モノマー4とモノマー3と下記モノマー5の共重合(3:2:5)

500mLのフラスコ中で19.6gの下記モノマー4と7.4gのモノマー3及び37.4gのモノマー2をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.35g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0095】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた45.2gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が15,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=M_w/M_n)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー4とモノマー3とモノマー5を含有比31:20:49で含むものであることがわかった。

【0096】

【化16】



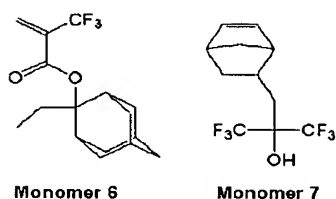
【0097】【合成例4】 下記モノマー6とモノマー7の共重合(1:1)

500mLのフラスコ中で30、2gの下記モノマー6と27、3gのモノマー7をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0、33g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0098】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた44、1gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が14、000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1、4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー6とモノマー7を含有比51：49で含むものであることがわかった。

【0099】

【化17】



Monomer 6

Monomer 7

【0100】【比較例1】 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートとモノマー2との共重合(1：

1)

*

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1ポリマー	99	99	88
合成例2ポリマー	99	90	56
合成例3ポリマー	99	91	50
合成例4ポリマー	99	90	55
比較例用ポリマー1	90	5	15
比較例用ポリマー2	91	80	12
比較例用ポリマー3	82	6	17

【0104】レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を55nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF₂エキシマレーザー(リソテ

*合成例1のモノマー1に代えて2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートを16、8g使用した以外は、合成例1と同様の操作で反応をおこなったが、共重合体は得られなかった。

【0101】【評価例】

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに十分に溶解させ、0、2μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10、000、分散度(Mw/Mn)1、10の単分散ポリヒドロキシシスチレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15、000、分散度1、7のポリメチルメタクリレートを比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9、000、分散度2、5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0102】ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー膜をMgF₂基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0103】

【表1】

ック社、VUVES)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2、38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE_{th}として、レジストの感度、そのときの傾きのtanθをγとして求めた。

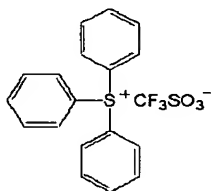
【0105】

【表2】

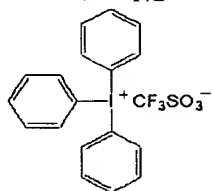
ポリマ- (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)	γ
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	15	6.5
合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	13	5.6
合成例 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	7.5
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	10	9.2
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	12	9.5
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	9	9.8
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.1)	—	PGMEA (1,000)	11	10.5
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.1)	—	PGMEA (1,000)	10	11.8
合成例 4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	PGMEA (1,000)	9	8.5
合成例 4 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	7	8.8
比較例用 ポリマ- 1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	感度なし、膜厚 が 0nm まで減少 せずに劣化	—

【0106】

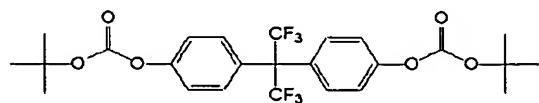
30 【化18】



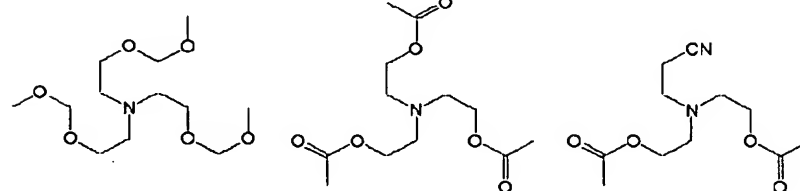
PAG1



PAG2



DRI1



TMMEA

AAA

AACN

【0107】表2より本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂ (157nm)の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUV

ES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月7日(2002.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホン)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホン)プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホンニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホンニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホンニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イルトリフレート、フタルイミド-イルトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イルトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】得られたポリマーを精製するために、反応

混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた36.5gの白色重合体は、光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とモノマー3とモノマー2の含有比が31:20:49の比で含むものであることがわかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正内容】

【0094】[合成例3] 下記モノマー4とモノマー3と下記モノマー5の共重合(3:2:5) 500mLのフラスコ中で19.6gの下記モノマー4と7.4gのモノマー3及び37.4gのモノマー5をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.35g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

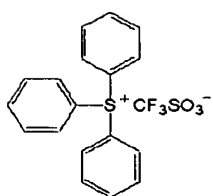
【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

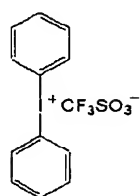
【補正内容】

【0106】

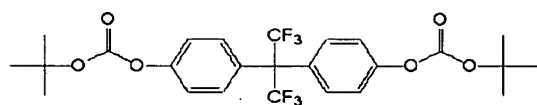
【化18】



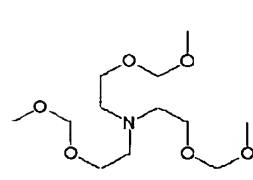
PAG1



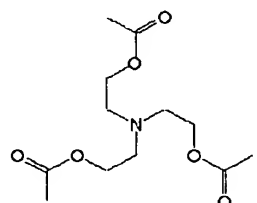
PAG2



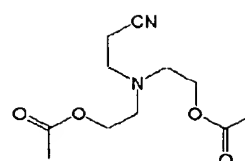
DRI1



TMMEA



AAA



AACN

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

G 0 3 F 7/033

7/039

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/033

7/039

H 0 1 L 21/30

テ-マコ-ト* (参考)

6 0 1

5 0 2 R

(72) 発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 淳
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 笹子 勝
大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 遠藤 政孝
大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 岸村 真治
大阪府高槻市幸町1番1号

(72) 発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA09 AB16 AC04 AC08
AD03 BE10 BG00 CB08 CB14
CB41 CB45 CC03 CC20 FA17
4J002 BG08W BG08Y BK00X DF007
EB006 EJ038 EJ058 EN017
EN027 EN037 EN047 EN067
EN097 EP007 ES007 EU027
EU047 EU057 EU077 EU107
EU117 EU137 EU147 EU227
EU237 EV216 EV237 EV246
EV256 EV296 EV327 FD206
FD208
4J100 AK32Q AL08P AL08R AM43Q
AR11Q BA03P BA03Q BA04P
BA04Q BA04R BA05P BA05R
BA06P BA06R BA11P BA11Q
BA12P BA20P BA20Q BA20R
BA28P BA28R BA35P BA40P
BB07P BB07Q BB07R BB11P
BB11R BB17P BB17R BB18P
BB18Q BB18R BC03P BC03R
BC04P BC04R BC07P BC07R
BC08P BC08R BC09P BC09R
BC12P BC12R BC22P BC22R
BC23P BC23R BC43Q BC53P
BC53Q BC53R BC55Q BC58P
BC65P BC79P CA04 CA05
JA38

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.